Studien über aromatische Thionylamine

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

ZANÜ MICHOW DELIJSKI
aus Trevna (Bulgarien)

MARBURG 1931
BUCHDRUCKEREI BAUER

Als Dissertation angenommen am 9. Juli 1931.
Berichterstatter: Herr Prof. Dr. H. Meerwein.
Tage der mündlichen Prüfung: 22. u. 23. Juli 1931.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547924_0060

Theoretischer Teil.

A. Michaelis[1]) hat mit einer Reihe von Mitarbeitern die Körperklasse der Thionylamine, R . N : S : O, erschlossen. Später sind diese Verbindungen von andern Chemikern kaum noch näher untersucht worden, obschon trotz des umfangreichen Versuchsmaterials der eingangs genannten Autoren viele Fragen unbeantwortet geblieben sind, die in Hinblick auf das Verhalten dieser Substanzen Interesse verdienen. So hat Michaelis z. B. Reaktionsanomalien bei Thionylaminen festgestellt, die wohl zu den ersten exakt beobachteten Fällen von sterischer Hinderung zu rechnen sind. Niemand ist bisher jedoch diesen Beobachtungen weiter nachgegangen, um auf Grund systematischer Versuche die wahren Ursachen dieser Erscheinungen aufzuspüren, die Michaelis rätselhaft geblieben sind. Im übrigen harrten aber abseits vom Interessengebiet des genannten Forschers manche die Körperklasse der Thionylamine betreffende Fragen der Lösung.

Auf Anregung von Herrn Professor Dr. L. Anschütz, unternahm ich es daher, die von Michaelis begonnenen Studien über Thionylamine nach verschiedenen Richtungen hin fortzusetzen.

I. Sterische Hinderung bei Hydrolyse und Bildung o-substituierter aromatischer Thionylamine.

Zunächst wandte ich mich der Frage nach dem Auftreten von sterischer Hinderung bei Thionylaminen zu. Dabei knüpfte ich an folgende Beobachtungen von Michaelis[2]) an:

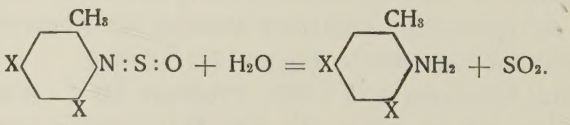
„Gegen Wasser sind sie (die aromatischen Thionylamine) um so beständiger, je mehr Methylgruppen der aromatische

1) A. **274**, 173 (1893).
2) A. **274**, 181 (1893).

Rest enthält. Das Thionylanilin wird z. B. beim Schütteln oder Erhitzen leicht von Wasser zersetzt; das Thionylmesidin $(CH_3)_3C_6H_2 . N : S : O$ ist dagegen fast unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig."

„Auch das α- und β-Naphtylamin bilden mit Thionylchlorid leicht Thionylamine; das α-Thionylamin ist gegen Wasser viel beständiger als die β-Verbindung."

Nach diesen Angaben von Michaelis konnte es kaum einem Zweifel unterliegen, daß es sich hier um Fälle von sterischer Hinderung handelt. Immerhin schien es erwünscht, die Erscheinung auf ihre Verallgemeinerungsfähigkeit hin zu prüfen und gleichzeitig festzustellen, welcher sterische Wert anderen Substituenten zukommt, als denjenigen, die im Versuchsmaterial des genannten Forschers vorlagen. Ist es doch bisher trotz vieler Bemühungen immer noch nicht gelungen, die sterische Wirksamkeit von Substituenten mit Gewißheit vorauszusagen. Ausgehend von diesen Gesichtspunkten prüfte ich die Beständigkeit von 2,4-Dichlor-6-methyl-thionylanilin und von 2,4-Dibrom-6-methyl-thionylanilin gegen Hydrolyse:

A) 

Dabei gelangte ich zu dem überraschenden Ergebnis, daß die chlorsubstituierte Verbindung gegen die Einwirkung von Wasserdampf unempfindlicher ist als das bromhaltige Thionylamin.

Diese Beobachtung widerspricht durchaus den Feststellungen von Victor Meyer[3]) bei der Veresterung di-o-substituierter Benzoesäuren mit Alkohol und Chlorwasserstoff. Hier erweist sich nämlich der o-Schutz von Bromatomen wirksamer als der Einfluß benachbarter Chloratome. Bekanntlich hat Victor Meyer die sterische Wirksamkeit als eine Funktion des Atomgewichtes betrachtet. Wenn diese An-

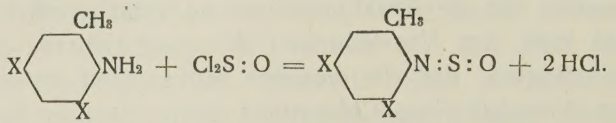
3) Literaturübersicht: B. **41**, 4685, Anm. 1 (1908).

nahme zuträfe, müßte das Brom in sterischer Hinsicht mehr als doppelt so wirksam sein wie Chlor. Wegscheider[4]) dagegen hat vor Victor Meyer die Atomvolumina mit dem Phänomen der sterischen Hinderung in Verbindung gebracht. Sehr mit Recht hat er später darauf hingewiesen, daß Victor Meyer entgegen seiner ursprünglichen Hypothese statt der Raumerfüllung die Masse benachbarter Substituenten für die Reaktionshemmung verantwortlich mache. Folgt man den Vorstellungen Wegscheiders, so sollte man erwarten, daß die sterische Wirksamkeit eines Bromatoms diejenige eines Chloratoms nicht allzusehr übertreffen könne. Tatsächlich spielen aber hier unzweifelhaft noch andere Einflüsse hinein; zu den räumlichen Faktoren kommen noch solche rein chemischer Natur[5]). In neuerer Zeit hat W. Hückel[6]) es unternommen, diese Verhältnisse auf Grund exakter Formulierung näher zu untersuchen und aufzuklären. Derartige Bestrebungen dürften jedoch erst dann bis zur Möglichkeit einer Vorhersage führen, wenn ein ungewöhnlich ausgedehntes Versuchsmaterial vorliegen wird. Aus ihm wird sich unzweifelhaft ergeben, daß es nicht angeht, vom sterischen Wert eines Atoms oder einer Atomgruppe ganz allgemein zu reden. Vielmehr dürfte es sich als notwendig erweisen, in jedem einzelnen Falle die Natur etwa sonst noch vorhandener Substituenten zu berücksichtigen. Mithin sind sterische Effekte zur Zeit schwer vorauszusehen und die Sammlung von weiterem Material erscheint daher geboten.

Im übrigen kommt im vorliegenden Falle vielleicht auch eine völlig andere Deutung meiner Beobachtungen in Frage. Das 2,4-Dichlor-6-methyl-thionyl-anilin destilliert mit Wasserdämpfen viel leichter als das 2,4-Dibrom-6-methyl-thionyl-anilin. Es erscheint mithin möglich, daß die bromhaltige Verbindung nur infolge ihrer geringeren Flüchtigkeit eine weitergehende Hydrolyse erfährt als das chlorsubstituierte Thionyl-anilin. Dieser Erklärungsversuch, der für den vor-

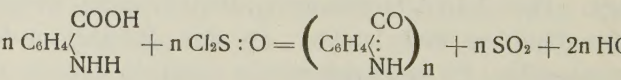
4) B. **28**, 1471 (1895).
5) Vgl. L. Anschütz, Ztschr. angew. Chem. **41**, 696 (1928).
6) B. **61**, 1517 (1928).

liegenden Fall zutreffen mag, läßt sich jedoch nicht auf andere Beobachtungen anwenden, die ich bereits bei Darstellung der verwendeten 2,4-Dihalogen-6-methyl-thionylaniline gemacht habe und die ebenfalls zeigen, daß einem Bromatom eine geringere sterische Wirksamkeit zukommen kann als einem Chloratom. Es handelt sich dabei um folgende Umsetzung:

B) 

Sind die beiden als X bezeichneten Substituenten Bromatome, so verläuft die Einwirkung von Thionylchlorid bedeutend lebhafter als bei dem entsprechenden Dichlortoluidin. Hier muß also wohl anerkannt werden, daß der o-Schutz durch Brom hinter der abschirmenden Wirkung von Chlor zurückbleiben kann.

Auch den sterischen Einfluß einer Carboxylgruppe, die gemeinschaftlich mit einem Chloratom die Aminogruppe an einem aromatischen Kern flankiert, habe ich näher untersucht. Diese Reaktion schien deshalb von besonderem Interesse, weil sie möglicherweise zu substituierten Anthranoyl-chloriden hätte führen können, Verbindungen, die ebensowenig bekannt sind wie das Chlorid der Anthranilsäure selbst, das darzustellen sich L. Anschütz und H. Boedeker[7]) vergeblich bemüht haben. Dieser Mißerfolg ist darauf zurückzuführen, daß die Aminogruppe der Anthranilsäure in die Reaktion mit einbezogen wird, wobei sich zumeist Anthranilide bilden:

C) 

Daneben kann unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumchlorid[8]) in sehr geringer Ausbeute o-Thionylaminobenzoylchlorid erhalten werden:

7) Sie erhielten statt des gesuchten Anthranoylchlorides dessen Thionylderivat, das o-Thionylamino-benzoylchlorid; vgl. B. 62, 826 (1929).

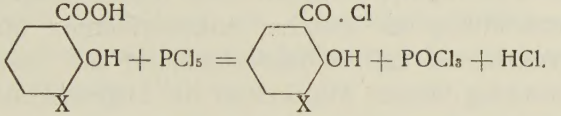
8) Dieser Versuch wird im Anhangteil näher beschrieben.

D) $C_6H_4\langle^{COOH}_{NH_2} + 2\,Cl_2S:O \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_4\langle^{CO.Cl}_{N:S:O} + SO_2 + 3\,HCl.$

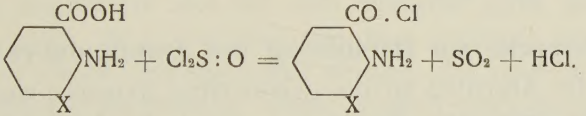
Ähnliche Verhältnisse machen es unmöglich, die Salicylsäure mit Phosphorpentachlorid in Salicoyl-chlorid zu verwandeln, da hier das phenolische Hydroxyl in Mitleidenschaft gezogen wird[9]):

E) $C_6H_4\langle^{COOH}_{OH} + PCl_5 = C_6H_4\langle^{CO.Cl}_{OPOCl_2} + 2\,HCl$

Nun haben R. Anschütz und Mitarbeiter[10]) vor langen Jahren gezeigt, daß bei der Umsetzung von o-Phenolcarbonsäuren mit Phosphorpentachlorid die phenolische Hydroxylgruppe unangegriffen bleibt, wenn sich in der zweiten o-Stellung zu ihr ein Substituent befindet:

F) 

Es schien mithin aus Analogiegründen möglich, daß auch o-Aminobenzoesäuren mit „eingeklemmter" Aminogruppe die freien Säurechloride liefern würden:

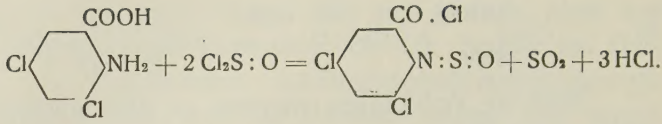
G) 

Als Versuchsmaterial diente die 3,5-Dichlor-anthranilsäure. Bei Umsetzung dieser Verbindung mit Thionylchlorid machte sich die erwartete Schutzwirkung des o-ständigen Chloratoms (s. Gleichung G) jedoch nicht bemerkbar; vielmehr lieferte die Reaktion in verhältnismäßig guter Ausbeute das 2-Thionylamino-3,5-dichlor-benzoylchlorid:

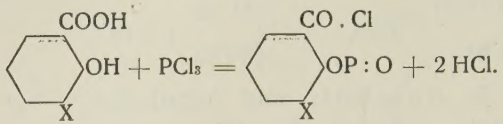
---

9) Vergl. L. Anschütz, A. **454**, 72 (1927).

10) Die ersten Mitteilungen hierüber befinden sich im D.R.P. 89596; Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. **IV**, 156; B. **29**, R. 1194 (1896). Das dort beschriebene Verfahren ließ die A. G. für Anilinfabrikation auf Veranlassung des Entdeckers (R. Anschütz) patentieren; vergl. ferner B. **30**, 221 (1897) u. A. **346**, 298 (1906).

H) 

Dieses Versagen des o-Schutzes erinnert an die gleichen Verhältnisse bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf o-Phenol-carbonsäuren mit „eingeklemmtem“ Hydroxyl[11]):

J) 

Da Phosphorpentachlorid im allgemeinen viel energischer wirkt als Phosphortrichlorid, liegt die Vermutung nahe, daß so verschiedene (s. Gleichungen F und J) Verhalten „geschützter“ Phenolgruppen gegen diese beiden Reagentien auf die Raumerfüllung der letzteren zurückzuführen. Man hätte also anzunehmen, daß Phosphortrichlorid nur dank seiner verhältnismäßig kleinen Molekel an die abgeschirmte Hydroxylgruppe herankommt. Aus dem gleichen Grunde erscheint es begreiflich, daß auch die geschützte Aminogruppe substituierter Anthranilsäuren dem milde wirkenden Thionylchlorid zum Opfer fällt.

II. Versuche zur Darstellung des Anthranoyl-chlorides.

Im Anschluß an die geschilderten Versuche wurden die bereits erwähnten Bemühungen von L. Anschütz und H. Boedeker[12]) zur Darstellung des Anthranoychlorides erneut aufgenommen. Einen besonderen Anreiz hierzu gab mir wie den soeben genannten Autoren die Erwägung, daß die Existenzfähigkeit des Anthranoyl-chlorides aus theoretischen Gründen als sehr zweifelhaft erscheinen muß. Da die üblichen Methoden der Säurechloridgewinnung nicht zum Ziele führen, wie bereits L. Anschütz und H. Boedeker

11) Vergl. R. Anschütz, A. **346,** 311 (1906); an das erste dort gegebene Beispiel reihen sich weitere an. Alle Formeln sind jedoch im Sinne obiger Gleichung J abzuändern; siehe L. Anschütz, A. **439,** 265 (1924).

12) B. **62,** 826 (1929).

gezeigt haben, mußte ich versuchen, auf neuartigem Wege zum Chlorid der Anthranilsäure zu gelangen. Herrn Professor Dr. H. Meerwein verdanke ich die Anregung, als solchen die Zerlegung des o-Thionylamino-benzoylchlorides durch Chlorwasserstoff zu versuchen, wobei mit dem Eintritt folgender Umsetzung gerechnet wurde:

K) $$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\N:S:O\end{cases} + 2\,HCl = C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\NH_2\end{cases} + Cl_2S:O.$$

Meine Versuche ergaben, daß bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf o-Thionylamino-benzoylchlorid tatsächlich primär eine Spaltung im Sinne dieser Gleichung (K) erfolgt; doch zeigt die Aminogruppe des Anthranilsäurechlorides trotz der benachbarten Chlorformylgruppe noch eine so große Basizität, daß Salzbildung mit überschüssigem Chlorwasserstoff erfogt. Man erhält also das Anthranoyl-chlorid-chlorhydrat im Sinne folgender Gleichung:

L) $$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\N:S:O\end{cases} + 3\,HCl = C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + Cl_2S:O.$$

Das angestrebte Ziel war also zunächst nicht erreicht worden; durch die Umsetzung war man vielmehr zwangsläufig über dieses hinweggetragen worden. Es handelte sich nun darum, die Salzbildung, wenn möglich, rückgängig zu machen. Diese Aufgabe konnte aller Voraussicht nach mit den üblichen Mitteln nicht gelöst werden. Die große Empfindlichkeit der Säurechloridgruppe gegen Alkali schloß dessen Verwendung von vornherein aus. Ähnliche Bedenken sprachen gegen den Versuch, das Anthranoylchlorid-chlorhydrat durch feuchtes Silberoxyd in das Chlorid der Anthranilsäure umzuwandeln. Mehr Aussicht auf Erfolg schien der Versuch einer thermischen Aufspaltung des Ammoniumsalzes zu bieten:

M) $$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + = C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\NH_2\end{cases} + HCl.$$

Bei der Ausführung dieser Versuche wurden jedoch lediglich Anthranilide erhalten:

N) $$n\,C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} = \left(C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}\right)_n + 2n\,HCl.$$

Um die allzuweitgehende Abspaltung von HCl (siehe Gleichung N) zu vermeiden, wurde das Anthranoylchlorid-chlorhydrat bei einer Wiederholung des Versuches nur mäßig und zwar in Hochvakuum erwärmt. Dabei zeigte es sich, daß das Salz schon bei 35° zu sublimieren beginnt. Daneben findet aber auch hier die Bildung von Anthraniliden statt.

Im Hinblick auf die analogen Verhältnisse beim Ammoniumchlorid war anzunehmen, daß die sublimierenden Dämpfe des Anthranoylchlorid-chlorhydrats teilweise in Anthranoylchlorid und Chlorwasserstoff zerfallen. Ich unternahm daher den Versuch, die Halogenwasserstoffsäure vor der Wiedervereinigung mit dem Aminosäurechlorid durch Magnesiumoxyd, Magnesiumhydroxyd, Magnesiumcarbonat oder Quecksilberoxyd abzufangen. In keinem Falle konnte der gewünschte Erfolg erzielt werden, doch brachten diese Versuche insofern eine Überraschung, als die Ansätze mit Quecksilberoxyd sogleich nach Mischen (ohne Erhitzen) mit Feuererscheinung heftig explodierten.

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung der gewünschten Verbindung schien die Einwirkung tertiärer Amine auf das Anthranoylchlorid-chlorhydrat zu bieten:

O) $$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + R_3N = C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\NH_2\end{cases} + HCl\,.\,R_3N.$$

Ich verwendete zu diesen Versuchen Trimethylamin und Dimethylanilin, doch ging in beiden Fällen die Abspaltung von Chlorwasserstoff zu weit (Verlauf nach Gleichung N). Auf Grund dieser Erfahrungen kann man annehmen, daß die Darstellung des freien Anthranilsäurechlorids an dessen Neigung zur Abspaltung von Chlorwasserstoff scheitert, mit

welcher Möglichkeit bereits L. Anschütz und H. Boedeker (a. a. O.) gerechnet haben:

P) $$n\,C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\NH_2\end{cases} - n\,HCl = \left(C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}\right)_n$$

III. Chemisches Verhalten des Anthranoylchlorid-chlorhydrats.

Dem Anthranoylchlorid, dessen Darstellung mir nicht hat gelingen wollen, müßte neben theoretischem Interesse vermutlich eine erhebliche präparative Bedeutung zukommen. Es erhob sich nun die Frage, ob das Chlorhydrat des Anthranoylchlorides nicht in viele Reaktionen mit Erfolg statt der anscheinend nicht existenzfähigen Muttersubstanz eingeführt werden könnte. Von dieser Erwägung ausgehend prüfte ich das Verhalten des Anthranoylchlorid-chlorhydrats gegenüber verschiedenartigen Reagentien.

Zunächst stellte ich fest, daß die neue Verbindung mit Hilfe von Methylalkohol und Äthylalkohol glatt in die entsprechenden Estersalze umgewandelt werden kann:

Q) $$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + HOR = C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,OR\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + HCl$$

Aus den Estersalzen erhält man mit Sodalösung bereits in der Kälte die zugehörigen Ester. Die Einführung des Anthranoylchlorid-chlorhydrats in eine Friedel-Crafts'sche Synthese ist mir dagegen nicht gelungen; zum wenigsten konnte eine Kondensation des Chlorhydrats mit Benzol durch Aluminiumchlorid zum Chlorhydrat des o-Aminobenzophenons im Sinne von Gleichung R nicht festgestellt werden.

R) $$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + H\,.\,C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_4\begin{cases}CO\text{-}C_6H_5\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + HCl.$$

Schließlich untersuchte ich, ob und wie die neue Verbindung mit Dinatrium-acetylenid reagiert. Dabei hoffte ich,

einen neuen Übergang von der Anthranilsäure zum Indigo aufzufinden:

S 1) $2\ C_6H_4\langle^{CO\,.\,Cl}_{NH_2\,.\,HCl} \xrightarrow{Na\,.\,C\equiv C\,.\,Na} C_6H_4\langle^{CO}_{NH_2}C\equiv C\rangle^{OC}_{H_2N}C_6H_4$. [13])

S 2) $C_6H_4\langle^{CO}_{NH_2}C\equiv C\rangle^{OC}_{H_2N}C_6H_4 \xrightarrow{\text{„Indoxylschmelze“}} C_6H_4\langle^{CO}_{NH}C=C\rangle^{OC}_{HN}C_6H_4$.

Es ergab sich nun, daß Natrium-carbid in Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylol) überhaupt nicht, ohne diese jedoch beim Erhitzen unter Feuererscheinung mit Anthranoylchlorid-chlorhydrat reagiert, wobei der Kolben zerstört wird.

Milder ist die Einwirkung von Acetylen-di-magnesium-bromid[14]) in Äther auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat. Man erhält nach der Hydrolyse eine Verbindung, die anscheinend das erwartete Kondensationsprodukt darstellt; doch ist mir seine Umwandlung in Indigo nicht gelungen.

IV. Anhang.

In mehr oder minder losem Zusammenhang mit den vorstehend beschriebenen Studien wurden zahlreiche Versuche unternommen, von denen hier nur diejenigen beschrieben werden sollen, deren Ergebnisse ein gewisses Interesse bieten:

1. An erster Stelle sei hier ein neues Verfahren zur Gewinnung von o-Thionylamino-benzoylchlorid geschildert. Diese Verbindung ist nach der von ihren Entdeckern[15]) angegebenen Methode nicht leicht zugänglich. Einmal ist die Darstellung des als Ausgangsmaterial benötigten völlig trockenen Silber- oder Blei-anthranilats ziemlich zeitraubend; dann aber liefert die Umsetzung mit Thionylchlorid das gesuchte o-Thionylamino-benzoylchlorid nur in mäßiger Ausbeute neben größeren Mengen von Anthraniliden. Nun hat in neuerer Zeit A. Kirpal[16]) gezeigt, daß aus Salicylsäure

13) Die Freilegung der Aminogruppe sollte durch Zusatz von Wasser bewirkt werden, das sich mit (überschüss.) Natriumacetylid zu Acetylen und Natronlauge umsetzt.

14) Vergl. H. Wieland, A. **470,** 201 (1929).

15) L. Anschütz und H. Boedeker, B. **62,** 826 (1929).

16) B. **63,** 3190 (1930).

und Thionylchlorid unter dem katalytischem Einfluß von Aluminiumchlorid das sonst nicht leicht zugängliche Salicylsäure-chlorid bequem erhalten werden kann. Auf diese Anregung hin versuchte ich aus Anthranilsäure und Thionylchlorid unter Zusatz geringer Mengen Aluminiumchlorid zum o-Thionylamino-benzoylchlorid zu gelangen (s. Gleichung D). Dies ist in der Tat möglich, während ohne Beigabe von Aluminiumchlorid nur Anthranilide erhalten werden. Freilich war die Ausbeute, wie bereits oben angegeben wurde, sehr gering, doch darf hieraus kein endgültiges Urteil abgeleitet werden, da die Methode von mir nicht eingehend studiert wurde.

2. Die sehr glatt verlaufende Zerlegung des o-Thionylamino-benzoylchlorids durch Chlorwasserstoff in Anthranoylchlorid-chlorhydrat und Thionylchlorid (s. Gleichung L) legte den Gedanken nahe, letztere Verbindung, die als technische Ware stark verunreinigt in den Handel kommt, völlig rein zu gewinnen. Dabei kann statt des schwer erhältlichen Bleianthranilates mit Vorteil Anilin verwendet werden. Der Reinigungsprozeß vollzieht sich dann in folgenden zwei Operationen:

T 1) $C_6H_5NH_2 + \underset{\text{techn.}}{Cl_2S:O} = C_6H_5N:S:O + 2\,HCl.$

T 2) $C_6H_5N:S:O + 3\,HCl = C_6H_5NH_2\,.\,HCl + \underset{\text{rein}}{Cl_2S:O}.$

In der Tat kann auf diese Art Thionylchlorid von größter Reinheit unschwer erhalten werden, worüber im experimentellen Teil dieser Arbeit Näheres mitgeteilt wird.

3. Die Zerlegung des o-Thionylamino-benzoylchlorides durch Chlorwasserstoff regte weiterhin den Versuch an, diese Reaktion auf das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure im Sinne folgender Gleichung zu übertragen:

U) $C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\O\,.\,POCl_2\end{cases} + HCl = C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\OH\end{cases} + POCl_3$

Eine Umsetzung in diesem Sinne läßt sich jedoch nicht verwirklichen, was zeigt, daß die Bindung O—P in Gegensatz zur Bindung N=S durch Chlorwasserstoff nicht geöffnet werden kann.

Experimenteller Teil.

I. Sterische Hinderung bei Hydrolyse und Bildung o-substituierter aromatischer Thionylamine.

Nr. 1. Einwirkung von Wasserdampf auf 2,4-Dichlor-6-methyl-thionylanilin.

Nr. 2. Einwirkung von Wasserdampf auf 2,4-Dibrom-6-methyl-thionylanilin.

Nr. 3. Einwirkung von Thionylchlorid auf 2,4-Dichlor-6-methyl-anilin: 2,4-Dichlor-6-methyl-thionylanilin.

Nr. 4. Einwirkung von Thionylchlorid auf 2,4-Dibrom-6-methyl-anilin: 2,4-Dibrom-6-methyl-thionylanilin.

Nr. 5. Einwirkung von Thionylchlorid auf 3,5-Dichlor-anthranilsäure: 3,5-Dichlor-2-thionylamino-benzoylchlorid.

II. Versuche zur Darstellung des Anthranoylchlorides.

Nr. 6. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf o-Thionylamino-benzoylchlorid: Anthranoylchlorid-chlorhydrat.

Nr. 7. Verhalten von Anthranoylchlorid-chlorhydrat bei höherer Temperatur.

Nr. 8. Verhalten von Anthranoylchlorid-chlorhydrat beim Erwärmen im Hochvakuum.

Nr. 9. Verhalten von Anthranoylchlorid-chlorhydrat beim Erwärmen im Hochvakuum in Gegenwart von 1) Magnesiumoxyd, 2) Magnesiumhydroxyd, 3) Magnesiumcarbonat, 4) Quecksilberoxyd.

Nr. 10. Einwirkung von Trimethylamin auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat.

Nr. 11. Einwirkung von Dimethylanilin auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat.

III. Chemisches Verhalten des Anthranoylchlorid-chlorhydrats.

Nr. 12. Einwirkung von Methylalkohol auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat: Anthranilsäure-methylester-chlorhydrat,

Nr. 13. Einwirkung von Äthylalkohol auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat: Anthranilsäure-äthylester-chlorhydrat.

Nr. 14. Prüfung der Befähigung des Anthranoylchlorid-chlorhydrats zur Friedel-Crafts'schen Reaktion.

Nr. 15. Einwirkung von Natrium-carbid auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat.

Nr. 16. Einwirkung von Acetylen-di-magnesiumbromid auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat: Dianthranoyl-acetylen.

Nr. 17. „Indoxylschmelze" mit Dianthranoyl-acetylen.

IV. Anhang.

Nr. 18. Einwirkung von Thionylchlorid auf Anthranilsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Nr. 19. Ein neues Verfahren zur Reinigung von Thionylchlorid.

Nr. 20. Phosphosalchlorid und Chlorwasserstoff.

Vorbemerkung.

Bevor ich mich dem eigentlichen experimentellen Teil dieser Arbeit zuwende, muß ich einige Hinweise geben, welche die praktische Ausführung der nachfolgenden Versuche betreffen.

Die Verbindungen, mit denen ich zu arbeiten hatte, sind zum größten Teil im höchsten Maße wasserempfindlich. Es ist daher dafür Sorge zu tragen, daß man nur mit schärfst getrocknetem Versuchsmaterial arbeitet. Es empfiehlt sich, die verwendeten Substanzen vor Luftfeuchtigkeit durch Phosphorpentoxydröhren zu schützen. Ganz besondere Sorgfalt muß auf das Trocknen der Gefäße, Stopfen und anderer Apparaturen-Teile gelegt werden. Man beachte, daß heiß dem Trockenschrank entnommene Glasgeräte in schwer zugänglichen Hohlräumen immer noch Wasserdampf zu enthalten pflegen, der sich beim Abkühlen kondensiert; am besten werden sie von letzten Spuren von Feuchtigkeit durch einen trockenen Luftstrom befreit. Als Heizbadflüssigkeit wurde stets flüssiges klares Paraffin (niemals Wasser) verwendet. Beabsichtigte Umsetzungen einer Verbindung sind möglichst sofort nach ihrer Darstellung vorzunehmen. Besondere Vorsichtsmaßregeln erfordert das Abnutschen hochwasserempfindlicher Substanzen. Man verwendet hierzu eine Glasnutsche mit senkrechter Wandung und Glassinterboden; während des Absaugens wird die Nutsche mit einem Gummistopfen verschlossen, der ein Phosphorpentoxydrohr trägt. Ferner dehne man das Absaugen nicht zu lange aus, da sonst die Gefahr besteht, daß der mitgesaugte Luftstrom allmählich nicht mehr völlig von dem Schutzrohr getrocknet wird.

I. Sterische Hinderung bei Hydrolyse und Bildung o-substituierter aromatischer Thionylamine.

Nr. 1. Einwirkung von Wasserdampf auf 2,4-Dichlor-6-methyl-thionylanilin, $C_6H_2(l)N{:}S{:}O(2,4)Cl_2(6)CH_3$.

Nach den Angaben von Michaelis[17]) war zu erwarten, daß die in der Überschrift genannte Verbindung wenigstens teilweise mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig sein würde. 4 g 2,4-Dichlor-6-methyl-thionylanilin (Darstellung nach Nr. 3) wurden daher in einem Rundkolben mit Wasserdampf behandelt. Da die Verbindung im Wasser untersinkt wurde der Kolben nicht von außen geheizt, um Überhitzung und Zersetzung des Thionylamins zu vermeiden. Nach 1-stündigem Durchleiten von Wasserdampf waren 3,2 g der unzersetzten Verbindung übergegangen, während nur 0,2 g Zersetzungsprodukt in Form weißer Flocken auf dem Wasser schwamm. Daß letztere Substanz das zu erwartende 2,4-Dichlor-6-methyl-anilin war, ergab der Vergleich mit dieser auf syntetischem Wege (vgl. Nr. 3) gewonnenen Verbindung. Beide Körper schmelzen für sich und gemischt bei 53°.

Nr. 2. Einwirkung von Wasserdampf auf 2,4-Dibrom-6-methyl-thionylanilin, $C_6H_2(l)N{:}S{:}O(2,4)Br_2(6)CH_3$.

4 g 2,4-Dibrom-6-methyl-thionylanilin (Darstellung nach Nr. 4) wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen wiederum (vgl. Nr. 1) unter Vermeidung von Außenheizung. Nach 1-stündigem Durchleiten von Wasserdampf waren noch über 2 g unzersetztes Produkt im Kolben vorhanden. Der größte Teil der übergegangenen Verbindung hatte sich jedoch zersetzt und schwamm in Form weißer Flocken auf dem Kondenswasser. Der Körper wurde als 2,4-Dibrom-6-methyl-anilin identifiziert, denn er schmolz für sich und gemischt mit einem Vergleichspräparat bei 49—50°. Daneben war auch eine kleine Menge (etwa 0,4 g) unzersetztes 2,4-Dibrom-6-methyl-thionylanilin übergegangen.

17) A. **274**, 181 (1893).

Nr. 3. Einwirkung von Thionylchlorid auf 2,4-Dichlor-6-methyl-anilin: 2,4-Dichlor-6-methyl-thionylanilin, $C_6H_2(l)N:S:O(2,4)Cl_2(6)CH_3$.

Das zu diesem Versuch benötigte 2,4-Dichlor-6-methyl-anilin wurde durch Verseifung des 2,4-Dichlor-6-methyl-acetanilids dargestellt, das seinerseits durch Chlorierung von o-Acettoluidid erhalten worden war[18]).

6,5 g gut getrocknetes 2,4-Dichlor-6-methyl-anilin wurden in 16 ccm trockenem Benzol gelöst und die Lösung mit 6,5 g Thionylchlorid versetzt. Hierauf erhitzte ich die Lösung unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß so lange im Heizbade auf 80°, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich, was etwa 4 bis 5 Stunden in Anspruch nahm. Gleich nach dem Hinzufügen des Thionylchlorides nahm der Ansatz eine gelbliche Farbe an und die Umsetzung kam ziemlich rasch in Gang. Nachdem die Reaktion beendet war, destillierte ich das Benzol ab und unterwarf den hinterbliebenen Rückstand der Vakuumdestillation. Dabei bediente ich mich mit Vorteil eines Kolbens mit auswechselbaren eingeschliffenen Ansatzstücken (Abflußrohr und Auffangsicheln), wie ihn L. Anschütz und W. Broeker[19]) näher beschrieben haben. Auch sorgte ich während der Aufarbeitung für möglichst weitgehenden Ausschluß von Feuchtigkeit. Das Destillationsgut ging größtenteils unter einem Druck von 11 mm bei 139-140° (Badetemperatur 170°) über und erstarrte in der Sichelvorlage zu seidenglänzenden orangegelben langen Kristallen. Ausbeute: etwa 7 g (= 85 % der Theorie). Das so erhaltene 2,4-Dichlor-6-methyl-thionylanilin ist rein, wie folgende Analysen zeigen:

I. 0,3242 g Sbst.: 0,4484 g CO_2, 0,0668 g H_2O.
II. 0,2992 g Sbst.: 0,4116 g CO_2, 0,0644 g H_2O.
III. 0,3138 g Sbst.: 0,4022 g AgCl, 0,3268 g $BaSO_4$.

$C_7H_5ONCl_2S$. Ber.:	C: 37,8,	H: 2,3,	Cl: 31,9,	S: 14,4.	
Gef.:	I.	37,7,	2,3,	—	—
	II.	37,5,	2,4,	—	—
	III.	—	—	31,7,	14,4.

18) A. Claus und E. Stapelberg, A. **274**, 291 u. 292 (1893)
19) J. pr. (2) **155**, 381 u. 382 (1927).

Die neue Verbindung löst sich in Äther, Ligroin und Alkohol. Sie schmilzt aus Äther umkristallisiert bei 52°.

Nr. 4. Einwirkung von Thionylchlorid auf 2,4-Dibrom-6-methyl-anilin: 2,4-Dibrom-6-methyl-thionylanilin, $C_6H_2(1)N:S:O(2,4)Br_2(6)CH_3$.

6,35 g im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknetes 2,4-Dibrom-6-methyl-anilin[20]) wurden in 10 ccm trockenem Benzol gelöst und sodann unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß mit 4 g Thionylchlorid versetzt. Die Reaktion geht unter Gelbfärbung des Ansatzes stürmisch vor sich, also viel lebhafter als die unter Nr. 3 beschriebene Umsetzung von 2,4-Dichlor-6-methyl-anilin mit Thionylchlorid, worauf es hier im Hinblick auf die sterische Wirksamkeit der Substituenten ganz besonders ankommt. Der Versuch wird unter Erwärmung im Heizbade auf 80° so lange fortgesetzt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufgehört hat, was etwa 4 Stunden dauert. Die Aufarbeitung erfolgte in der unter Nr. 3 beschriebenen Weise. Das erhaltene 2,4-Dibrom-6-methyl-thionyl-anilin ging unter 10 mm Druck bei 166—167,5° (Badtemperatur 210°) über und erstarrte zu einer goldgelben kristallinischen Masse von seidenglänzenden langen Nadeln, die denen des 2,4-Dichlor-6-methyl-thionyl-anilins außerordentlich ähnlich sind. Die neue Verbindung löst sich in Äther, Petroläther, Alkohol und Benzol. Sie schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 64°. Ausbeute: 5,8 g (78% der Theorie).

I. 0,2584 g Sbst.: 0,2541 g CO_2, 0,0379 g H_2O.
II. 0,4018 g Sbst.: 0,4834 g AgBr, 0,2938 g $BaSO_4$.

$C_7H_5ONBr_2S$. Ber.:	C: 27,0,	H: 1,6,	Br: 51,4,	S: 10,3.
Gef.:	I. 26,8,	1.6,	—	—
	II. —	—	51,2,	10,0.

20) Dargestellt nach K. Fries, A. **346,** 165 (1906). Ältere Literatur über die Verbindung: E. Wroblevsky, A. **168,** 187 (1873); R. H. C. Nevile und A. Winther, B. **13,** 966 (1880); A. Claus und F. Immel, A. **265,** 69 (1891).

Nr. 5. Einwirkung von Thionylchlorid auf 3,5-Dichlor-anthranilsäure: 3,5-Dichlor-2-thionyl-amino-benzoychlorid, $C_6H_2(1)COCl(2)N:S:O(3,5)Cl_2$.

Die 3,5-Dichlor-2-amino-benzoesäure oder 3,5-Dichlor-anthranilsäure wurde aus Anthranilsäure-chlorhydrat[21]) und Sulfurylchlorid dargestellt, wie dies W. Eller und W. Klemm[22]) beschrieben haben; doch blieben die Ausbeuten bei mehreren Versuchen hinter derjenigen zurück, welche die genannten Autoren angeben.

Die Umsetzung der 3,5-Dichlor-anthranilsäure mit Thionylchlorid wurde zunächst in benzolischer Lösung vorgenommen, jedoch waren die Ausbeuten an 3,5-Dichlor-2-thionylamino-benzoylchlorid bei mehreren Versuchen sehr schlecht; im günstigsten Falle erhielt ich 2,5 % der Theorie. Viel besser sind die Resultate, wenn man trockenen Äther als Lösungsmittel verwendet.

15 g schärfst getrocknete[23]) 3,5-Dichlor-2-amino-benzoesäure wurden in etwa 50 ccm absolutem Äther gelöst und unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß mit 27 g Thionylchlorid versetzt. Hierauf wurde der Ansatz im Heizbade (ca. 45°) etwa 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Bildung von 3,5-Dichlor-2-thionylamino-benzoylchlorid erkennt man an der zunehmenden Gelbfärbung des Reaktionsgemischs. Die Entwicklung des sich bei der Umsetzung bildenden Chlorwasserstoffs (siehe Gleichung H) ist dagegen auffallend schwach; offenbar wird das Gas großenteil vom Äther unter Bildung von Oxoniumsalz festgehalten. Zur weiteren Verarbeitung der ätherischen Lösung bediente ich mich besonders geformter Destillationsgefäße mit einem rundkolben-

---

21) Vergl. W. Kubel, A. **102**, 237 (1857) sowie H. Hübner und A. Petermann, A. **149**, 139, 140 (1869). Letztere Autoren geben den Schmelzpunkt des Anthranilsäurechlorhydrats zu 191° an; ich fand ihn bei 194°.

22) B. **55**, 222 (1922).

23) Die Verbindung wurde in einem Rundkolben in einem Paraffinbade von 100° Temperatur unter ständigem Evakuieren 16 Stunden lang getrocknet. Dabei schützte man die Substanz durch ein Phosphorpentoxydrohr vor der Tension der Wasserstrahlpumpe.

ähnlichen Ansatz[24]), die es gestatteten, den Äther abzudampfen und den Rückstand zu destillieren, ohne den Destillationskolben zu wechseln. Beim Abdampfen des Äthers wird der Kolben so geneigt, daß das auftretende Kondensat sofort abfließen kann. Ist der Äther vertrieben, so richtet man den Kolben auf, um den hinterbliebenen Rückstand zu destillieren. Da die Substanz gegen höhere Temperaturen empfindlich ist, muß die Destillation im Hochvakuum ausgeführt werden. Das 3,5-Dichlor-2-thionyl-amino-benzoylchlorid ging unter 0,02 mm Druck bei 116—118° (Badtemperatur 130°) über.

Die neue Verbindung kristallisiert in langen gelben seidenglänzenden Nadeln. Diese schmelzen bei 87—89°, jedoch nicht ganz unzersetzt. Auch bei der Hochvakuumdestillation bleibt der Körper nicht unangegriffen, wie daraus zu ersehen ist, daß bei wiederholter Destillation jedesmal Rückstände am Boden des Kolbens zurückbleiben. Ausbeute nach der dritten Destillation: 3,8 g (= 19% der Theorie). Das 3,5-Dichlor-2-thionylamino-benzoyl-chlorid löst sich in Äther, Petroläther und Benzol und zersetzt sich, wenn man es offen stehen läßt unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit.

I. 5,394 mg Sbst.: 6,117 mg CO_2, 0,476 mg H_2O.
II. 4,795 mg Sbst.: 0,226 ccm N (21°, 740 mm).
III. 0,3652 g Sbst.: 0,5840 g AgCl, 0,3088 g $BaSO_4$.
IV. 0,4970 g Sbst.: 0,7952 g AgCl, 0,4249 g $BaSO_4$.

$C_7H_2O_2NCl_3S$. Ber.:	C: 31,1,	H: 0,7,	N: 5,2,	Cl: 39,3,	S: 11,9.
Gef.:	I.	30,9,	1,0,	—	—	—
	II.	—	—	5,3,	—	—
	III.	—	—	—	39,6,	11,6.
	IV.	—	—	—	39,6,	11,7.

II. Versuche zur Darstellung des Anthranoylchlorides.

Nr. 6. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf o-Thionylamino-benzoylchlorid: Anthranoylchlorid-chlorhydrat.

Das als Ausgangsmaterial dienende o-Thionylamino-benzoylchlorid wurde aus Bleianthranilat und Thionylchlorid

24) R. Anschütz und P. Bendix, A. **259**, 64 (1890), geben eine Abbildung derartiger Kolben, bei denen jedoch für meine Zwecke das enge Verbindungsrohr zwischen Destillationsblase und Vorlage in Fortfall kommen muß.

nach den Angaben von L. Anschütz und H. Boedeker[25]) dargestellt; doch erschien es zweckmäßig, das Reaktionsprodukt von vornherein im Hochvakuum zu destillieren, um Höchstausbeuten zu erzielen. Ferner empfiehlt es sich, das erhaltene o-Thionylamino-benzoylchlorid sogleich nach der Darstellung mit Chlorwasserstoff zu behandeln und auch die weitere Aufarbeitung nicht zu unterbrechen. Diese dauert etwa zwei Tage, so daß man wenigstens eine Nacht durcharbeiten muß. Der verwendete Chlorwasserstoff wurde aus Ammoniumchlorid und Schwefelsäure entwickelt und durch konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd schärfstens getrocknet. Als sehr störend erwies sich bei der langen Versuchsdauer der Umstand, daß der als Lösungsmittel dienende Äther in Dampfform zurücksteigt, das Phosphorpentoxyd anfeuchtet und unbrauchbar macht. Dieser Übelstand ließ sich dadurch vollständig beseitigen, daß man den Chlorwasserstoff vor Eintritt in die Apparatur durch eine Kapillare schickte.

15 g o-Thionylamino-benzoylchlorid werden in einem dreifach tubulierten Rundkolben in 150 ccm absolutem Äther gelöst. Durch einen Tubus wird das Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei das Zuleitungsrohr nicht in die ätherische Lösung eintauchen darf, um Verstopfung und Zurücksteigen des Äthers zu vermeiden. Durch den mittleren Tubus geht der Rührer; ein Quecksilberverschluß schützt vor Eindringen der Luftfeuchtigkeit. Am dritten Tubus ist der Rückflußkühler angebracht, der die entweichenden Ätherdämpfe zurückhalten soll; er ist mit einem Chlorcalciumrohr versehen. Man läßt nun einen langsamen Chlorwasserstoffstrom durch die Apparatur hindurchgehen, wobei gleichzeitig mittels eines Elektromotors gerührt wird. Da in den ersten Stunden der Chlorwasserstoff vom Äther absorbiert wird (Oxoniumsalzbildung), ist keine Einwirkung zu bemerken. Nach 4—5 Stunden trübt sich die ätherische Lösung allmählich und bald darauf fällt ein gelblichweißer Niederschlag aus. Erst nach 20-stündigem Einleiten von Chlorwasserstoff ist die Reaktion

25) B. **62**, 829 (1929).

beendet, was man daran erkennt, daß bei weiterem Durchleiten keine Trübung mehr entsteht und der Chlorwasserstoff unverbraucht durch das Ableitungsrohr entweicht. Außerdem verschwindet die den aromatischen Thionylaminen eigene gelbliche Färbung der ätherischen Lösung allmählich vollkommen. Das entstandene Anthranoylchlorid-chlorhydrat wird unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgenutscht[26]) und mit absolutem Äther mehrmals nachgewaschen.[27]) Der Nutscheninhalt, ein schwachgelblichweißes kristallines Pulver, wird durch Evakuieren von letzten Resten von Äther befreit; es stellt vollkommen reines Anthranoylchlorid-chlorhydrat dar. Ausbeute: 12,4 g (86 % der Theorie).

I. 0,2024 g Sbst.: 0,3266 g CO_2, 0,0718 g H_2O.
II. 0,1268 g Sbst.: 0,2024 g CO_2, 0,0448 g H_2O.
III. 0,1701 g Sbst.: 11,2 ccm N (18°, 739 mm).
IV.—VI. 0,2924, 0,2262, 0,1150 g Sbst. (in verd. NaOH gelöst und Chlorgehalt nach Volhard titriert): 30,3, 23,5, 11,9 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_7H_7ONCl_2$. Ber.:	C: 43,8,	H: 3,7,	N: 7,3,	Cl: 36,9.	
Gef.: I.	44,0,	4,0,	—	—	
II.	43,5,	4,0,	—	—	
III.	—	—	7,5,	—	
IV.-VI.	—	—	—	36,7,	36,8, 36,7.

Auch eine acidimetrische Bestimmung des Anthranoylchlorid-chlorhydrats wurde ausgeführt, indem man die Verbindung erst durch Wasser zersetzte und dann die entstandenen Hydrolysenprodukte nach Zusatz von Phenolphthalein mit n/10-Natronlauge titrierte:

$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}COOH\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + HCl.$$

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + HCl + 3\,NaOH = C_6H_4\begin{cases}COONa\\NH_2\end{cases} + 2\,NaCl + 3\,H_2O.$$

26) Glasnutsche mit Sinterboden der Firma Schott u. Gen., Jena; siehe Vorbemerkung, Seite 17.

27) Filtrat und Waschflüssigkeit enthalten reines Thionylchlorid, gelöst in Äther. Das Thionylchlorid kann daraus in reiner Form gewonnen werden. Wie schon erwähnt, kann die Bildung von Thionylaminen und deren Zerlegung durch Chlorwasserstoff zur Reinigung des technischen Thionylchlorides dienen; Ausführung nach der unter Nr. 18 gegebenen Vorschrift.

0,1979 g Sbst.: 30,9 ccm n/10-NaOH-Lösung.
Ber.: Mol. NaOH 3,00.
Gef.: „ „ 3,00.

Nr. 7. Verhalten von Anthranoylchlorid-chlorhydrat bei höherer Temperatur.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Anthranoyl-chlorid-chlorhydrat beständig, sofern es vor Feuchtigkeit geschützt ist[28]). Bei höherer Temperatur zersetzt es sich dagegen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, dabei geht es in eine Masse über, die durch Schwerlöslichkeit und hohe Schmelzpunktslage[29]) ausgezeichnet ist. Offenbar handelt es sich hier um Anthranilide[30]). Die thermische Zersetzung des Anthranoylchlorid-chlorhydrats beginnt bereits bei 40°, nimmt mit steigender Temperatur rasch zu und ist nach einstündigem Erhitzen auf 100° beendet.

Nr. 8. Verhalten von Anthranoylchlorid-chlorhydrat beim Erwärmen im Hochvakuum.

Vorversuche ergaben, daß das Anthranoylchlorid-chlorhydrat schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur im Hochvakuum sublimiert. Um das Sublimationsprodukt auffangen zu können, stellte ich mir folgenden Apparat zusammen: Die Öffnung eines 15 cm langen und 3 cm weiten Saugröhrchens wurde mit einem Gummistopfen verschlossen, durch dessen sehr weite Bohrung ein zweites 20 cm langes und 1,5 cm weites Saugröhrchen geschoben wurde. Die zu sublimierende Substanz befindet sich am Boden des weiten Saugröhrchens. Das engere Saugröhrchen, das mit fließendem Wasser gekühlt wird, bringt man etwa 2 cm über die Substanz; es dient als Kühlfläche für das sublimierende Produkt. Die bei meinen Versuchen verwendete Hochvakuumapparatur[31]) ermöglichte es, in dem mit flüssiger Luft ge-

28) Eingeschmolzene Proben der Verbindung lieferten auch noch vier Monate nach ihrer Darstellung richtige Analysenwerte.
29) Die Verbindung war bei 270° noch nicht geschmolzen.
30) Vergl. G. Schroeter und O. Eisleb, A. **367**, 101 (1909).
31) Nach L. Anschütz, B. **59**, 1791 (1926).

kühlten Absorbtionsgefäß etwa entweichenden Chlorwasserstoff aufzufangen. Unter 0,02 mm Druck fing das Anthranoylchlorid-chlorhydrat an, zu sublimieren. Es wurden Sublimationsversuche bei 35°, 40°, 50°, 60° und 70° ausgeführt. Die Menge an Sublimationsprodukt sinkt mit Erhöhung der Temperatur wegen zunehmender Anthranilidbildung. Auf letzteren mit Chlorwasserstoffabspaltung verbundenen Vorgang dürfte auch das bei der Sublimation wahrnehmbare leise Knistern zurückzuführen sein. Am Kühlrohr setzt sich reines Anthranoylchlorid-chlorhydrat (1,2 g aus 4 g Ansatz) ab, während am Boden des Suplimationsapparats Anthranilide zurückbleiben und der gebildete Chlorwasserstoff durch flüssige Luft kondensiert wird.

Nr. 9. Verhalten von Anthranoylchlorid-chlorhydrat beim Erwärmen im Hochvakuum bei Gegenwart von 1) Magnesiumoxyd, 2) Magnesiumhydroxyd, 3) Magnesiumcarbonat, 4) Quecksilberoxyd.

Wie im theoretischen Teil näher ausgeführt, hoffte man, durch Erhitzen des Anthranoylchlorid-chlorhydrats einen Zerfall in Anthranoylchlorid und Salzsäuregas zu erzielen; letzteres sollte dann durch Magnesiumoxyd, Magnesiumhydroxyd, Magnesiumcarbonat oder Quecksilberoxyd abgefangen werden, um das Chlorid der Anthranilsäure zu fassen.

1) 2 g Anthranoylchlorid-chlorhydrat wurden im Sublimationsapparat (s. unter Nr. 8) mit Magnesiumoxyd gemischt. Unter 0,014 mm Druck begann das Versuchsmaterial bei 35° zu sublimieren. Der Kühler bedeckte sich bald mit den gelblichweißen Kriställchen des unzersetzten Anthranoylchlorid-chlorhydrats (0,7 g), während die Hauptmenge des Ansatzes in Form von Zersetzungsprodukten (Anthraniliden) zurückblieb.

2) In gleicher Weise verlief ein Versuch, bei dem 2 g Anthranoylchlorid-chlorhydrat mit Magnesiumhydroxyd im Hochvakuum (0,01 mm) erwärmt wurde. Bei 35° sublimierte 0,85 g unzersetztes Chlorhydrat.

3) Ebensowenig führte ein analoger Versuch mit 2 g Anthranoylchlorid-chlorhydrat, gemischt mit Magnesiumcarbonat, zum Ziel. Unter 0,014 mm Druck sublimierte das Säurechloridsalz (1,1 g) bei 35°.

4) Ganz anders verhielt sich die Mischung von Anthranoylchlorid-chlorhydrat (2 g) mit Quecksilberoxyd. Schon beim Mischen im Proberöhrchen erfolgte eine Explosion unter Feuererscheinung. Um dies zu vermeiden, überschichtete ich weitere 2 g Anthranoylchlorid-chlorhydrat im Sublimationsapparat mit Quecksilberoxyd. Bei der anschließend vorgenommenen Sublimation 0,02 mm Druck bedeckte sich das Kühlrohr bereits bei einer Badtemperatur von 25° mit weißen Kristallen, die sich als Quecksilberchlorid erwiesen. Das Quecksilberoxyd scheint dabei dem Anthranoylchlorid-chlorhydrat beide Chloratome als HCl zu entziehen; zum wenigsten kondensierte sich in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kein Chlorwasserstoff. Auch enthielt der Sublimationsrückstand nur minimale Mengen Chlor.

Nr. 10. Einwirkung von Trimethylamin auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat.

In einem Rundkolben, der mit Rückflußkühler und einem Einleitungsrohr versehen war, wurden 4 g Anthranoylchlorid-chlorhydrat in 30 ccm trockenem Äther suspendiert. Durch die Suspension leitete ich einen langsamen Trimethylamin-Gasstrom[32]) hindurch. Es bildete sich eine weiße Trübung und bald darauf setzte sich ein Niederschlag (Trimethylamin-chlorhydrat) ab. Ich erwärmte die ätherische Suspension zum Sieden und setzte das Durchleiten von Trimethylamin noch eine Stunde fort, worauf sich kein Niederschlag mehr bildete. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand mit trockenem Chloroform versetzt. Ein Teil des Rückstandes

32) Das Trimethylamin wurde vorher aus Chlorammonium und Formaldehyd nach Albert Koeppen, B. **38**, 883 (1905), dargestellt. Das Gas wurde mittels Kohlensäure-Äther-Kältemischung in einem Gefäß kondensiert. Beim Entfernen der Kältemischung verflüchtigt sich das Trimethylamin ganz gleichmäßig und man bekommt so einen Trimethylamin-Gasstrom.

löste sich im Chloroform auf, während die Hauptmenge ungelöst als amorphe Masse zurückblieb, die von keinem Lösungsmittel aufgenommen wurde, also offenbar aus Anthraniliden bestand. Der Chloroformauszug lieferte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein glasig-zerfließliches Produkt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform unter Zersetzung bei 270—275° schmolz[33]) und aus reinem Trimethylamin-chlorhydrat (2,2 g) bestand. Anthranilsäurechlorid war bei der Reaktion offenbar nicht entstanden.

Nr. 11. Einwirkung von Dimethylanilin auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat.

6 g Anthranoylchlorid-chlorhydrat wurden in 30 ccm absolutem Äther suspendiert und mit 3,7 g trockenem Dimethylanilin[34]) versetzt, wobei sich sogleich ein weißer Niederschlag ausschied. Nun wurde der Ansatz unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann destillierte ich den Äther ab und zog den Rückstand mit trockenem Chloroform aus. Dieser blieb hierbei größtenteils ungelöst. Er besteht in der Hauptsache offenbar aus Anthraniliden; denn der in Chloroform unlösliche Anteil wird auch von Alkohol, Äther, Benzol und Benzin nicht aufgenommen und schmolz selbst bei 250° nicht. Der Chloroformauszug hinterließ nach Abdestillieren des Lösungsmittels einen Rückstand, welcher der Hochvakuumdestillation unterworfen wurde.[35]) Unter 0,015 mm Druck ging bei 92—93° (Badtemperatur 130°) ein dickflüssiges Destillat über, das sich nach kurzer Zeit in lange glasige Kristalle verwandelte. Diese schmolzen bei 95° und erwiesen sich als reines Dime-

33) Nach Delépine, A. ch. (7) 8, 451 (1896), schmilzt das Trimethylamin-chlorhydrat unter Zersetzung bei 271°—275°.

34) Erst über KOH und dann eine Woche lang im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

35) Es wurde im Hochvakuum gearbeitet, um etwa entstandenes Anthranoylchlorid möglichst vor thermischer Zersetzung bei der Destillation zu schützen.

thylanilin-chlorhydrat[36]) (3,8 g). Zu Anthranilsäurechlorid hat also auch dieser Versuch nicht geführt.

III. Chemisches Verhalten des Anthranoylchlorid-chlorhydrats.

Nr. 12. Einwirkung von Methylalkohol auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat: Anthranilsäure-methylester-chlorhydrat.

5 g Anthranoylchlorid-chlorhydrat wurden mit 10 ccm[37]) absolutem Methylalkohol versetzt. Die alsbald beginnende Entwicklung von Chlorwasserstoff zeigt den Eintritt der Reaktion an, die durch dreistündiges Kochen unter Rückfluß zu Ende geführt wurde. Dabei schied sich das bei der Umsetzung entstandene Chlorhydrat des Anthranilsäure-methylesters als weißer Niederschlag ab. Dieser ist im Aussehen von dem als Ausgangsmaterial verwendeten Anthranoylchlorid-chlorhydrat durchaus verschieden. Nach dem Erkalten des Ansatzes war das Anthranilsäuremethylester-chlorhydrat in nahezu quantitativer Ausbeute ausgefallen. Es wurde abgenutscht, aus Methylalkohol umkristallisiert und im Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluß getrocknet. Die Menge des so dargestellten Estersalzes betrug 4 g (etwa 82 % der Theorie).

Im Chlorhydrat des Anthranilsäure-methylesters ist der Chlorwasserstoff fester gebunden als im Chlorhydrat des Anthranilsäure-chlorides. Zum wenigsten sublimiert das Estersalz im Hochvakuum, ohne daß sich dabei Chlorwasserstoff abspaltet im Gegensatz zum Anthranoylchlorid-chlorhydrat (vergl. Nr. 8). Das unterschiedliche Verhalten der beiden Salze wird wohl dadurch bedingt, daß der Einfluß der COCl-gruppe die Basizität des Stickstoffatoms herabsetzt.

Das Anthranilsäure-methylester-chlorhydrat wurde durch Schmelzpunktsbestimmung identifiziert. Nach Sublimation im Hochvakuum schmolz der Körper unter Zersetzung bei

36) R. Scholl und R. Escales, B. **30**, 3135 (1897), geben die Schmelztemperatur zu 85°–95° an.

37) Der große Überschuß an Methylalkohol sollte als Lösungsmittel für das sich bildende Estersalz dienen.

179°—180°, während E. und H. Erdmann[38]) den Schmelzpunkt zu 178° angeben und auch die hierbei eintretende Zersetzung hervorheben. Auch ließ sich das Estersalz gemäß den Angaben der genannten Autoren leicht durch Wasser teilweise, durch Sodalösung quantitativ in den freien Ester überführen, der den kennzeichnenden Geruch des Neroliöls zeigte.

Nr. 13. Einwirkung von Äthylalkohol auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat: Anthranilsäure-äthylester-chlorhydrat.

In einem kleinen Rundkolben versetzte ich 6 g Anthranoylchlorid-chlorhydrat mit 10 ccm absolutem Äthylalkohol. Hierauf wurde unter Rückfluß solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte, was etwa 3 Stunden dauerte. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde wie das entsprechende Methylestersalz (Nr. 12) aufgearbeitet, nur aus Äthylalkohol umkristallisiert. Ausbeute: 5,6 g (etwa 89% der Theorie).

Alle Eigenschaften des Körpers stimmten mit denjenigen des erwarteten und schon früher auf anderem Wege von Kolbe[39]) dargestellten Anthranilsäure-äthylester-chlorhydrats überein; vor allem schmolz die Verbindung bei 170°, wie dies der genannte Forscher angibt. Sodalösung setzt aus dem Chlorhydrat den Anthranilsäure-äthylester in Freiheit, der unter 11 mm Druck bei 138°—139° siedete und auch in seinen sonstigen Eigenschaften mit den Angaben der Literatur[40]) übereinstimmte.

Das erhaltene Anthranilsäure-äthylester-chlorhydrat zeigte einen schwachen Geruch nach Erdbeeren und war trotz mehrfachen Umkristallisierens aus Alkohol ein wenig gelblich gefärbt. Durch Hochvakuumsublimation ließ sich der Körper weiter reinigen. Unter 0,02 mm Druck sublimierte er bei

38) B. **32,** 1214 (1899).
39) J. pr. (2) **30,** 474 (1884).
40) H. Kolbe, J. pr. (2) **30,** 474 (1884); J. Fränkel und K. Spiro, B. **28,** 1686 (1895); E. Bamberger, A. **305,** 362 (1899); E. und H. Erdmann, B. **32,** 1216 (1899).

etwa 30°. Das so erhaltene Produkt ist schneeweiß und schmilzt bei 176°. Zur thermischen Dissociation in freien Ester und Chlorwasserstoff neigt das Salz ebensowenig wie das niedere Homologe (s. Nr. 12). Auch wenn die Sublimation bei höherer Temperatur stattfindet, als angegeben, so wird der Vorgang hierdurch lediglich beschleunigt, eine Abspaltung von Chlorwasserstoff erfolgt jedoch nicht.

Nr. 14. Prüfung der Befähigung des Anthranoylchlorid-chlorhydrats zur Friedel-Crafts'schen Reaktion.

Zu einer Suspension von 6 g Anthranoylchlorid-chlorhydrat in 90 ccm trockenem Benzol[41]) wurden unter häufigem Umschütteln 6 g reines gepulvertes Aluminium-chlorid allmählich hinzugefügt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat eine schwache Reaktion ein, die beim Erwärmen am Rückflußkühler ziemlich lebhaft wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang im Heizbade auf 50° erwärmt, wobei sich die Suspension mit dem Aluminiumchlorid zu größeren rötlichgelben Klumpen zusammenballte, während das Benzol eine gelbliche Färbung annahm. Nach dem Erkalten wurde der Ansatz durch 70 ccm mit Eisstückchen versetztes Wasser vorsichtig hydrolysiert und die benzolische Lösung von der wässerigen[42]) getrennt. Erstere hinterließ nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels einen Rückstand, der nicht zur Kristallisation zu bringen war; ebensowenig gelang es, ihn im Hochvakuum (0,03 mm) zu destillieren, da der Inhalt des Kolbens bei einer Badtemperatur von 170° verkohlte.

Nr. 15. Einwirkunng von Natriumcarbid auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat.

Das zu diesem Zweck benötigte Natriumcarbid oder Dinatrium-acetylenid, Na. C≡C. Na, wurde nach dem von

41) Benzol als Reaktionskomponente und als Lösungsmittel. Änderung der Benzolmenge vermochte den Reaktionsverlauf nicht zu beeinflussen.

42) Die wässerige Lösung enthielt keine mit Äther ausziehbaren Bestandteile.

W. Schlenk[43]) angegebenen Verfahren dargestellt, jedoch mit verbesserten Hilfsmitteln. Das vorgeschriebene Schütteln im Ölbade bei 220° hat nämlich den Nachteil, daß leicht Öl verspritzt wird. Aus diesem Grunde wurde ein elektrisch geheiztes Luftbad konstruiert, womit alle Schwierigkeiten behoben waren.

Herstellung des Heizkörpers. Um einen mit Asbestpapier überzogenen, 11 cm hohen Glaszylinder von 8 cm Durchmesser wickelte ich 5 m Nickelindraht von 0,10 mm Dicke. Die beiden Enden des Drahtes wurden freigelassen, während die Wicklungen mit Asbest überklebt wurden. Den auf diese Weise angefertigten Widerstand brachte ich in einer mit Asbest verkleideten Blechbüchse von 10 cm Weite und 12 cm Höhe unter. Die beiden Enden des Heizdrahtes wurden an der Büchse befestigt; als Isolatoren dienten kleine Asbestplättchen. Den Deckel der Büchse verkleidete ich ebenfalls mit Asbest und versah ihn mit zwei runden Öffnungen. Eine von diesen wurde in der Mitte des Deckels angebracht, sie war 3.5 cm weit; mehr nach dem Rande zu befand sich die zweite Öffnung, die so weit war, daß durch sie ein Thermometer in das Luftbad eingeführt werden konnte.

Herstellung von Dinatrium-acetylenid. In die soeben beschriebene Heizvorrichtung bettet man mit Asbestwolle einen 150 ccm fassenden Rundkolben mit langem Halse ein. Letzteren läßt man aus der weiten Deckelöffnung hervorragen. Nun beschickt man den Kolben mit Natrium und verschließt durch einen Stopfen, der mit einem Zu- und Ableitungsrohr für das Acetylen versehen ist. Die Rohre dürfen nicht zu tief in den Kolben hineinragen, da sie sich sonst leicht verstopfen können. Nun führt man durch die zweite Deckelöffnung ein Thermometer in die Heizbüchse ein und befestigt diese auf der Schüttelmaschine. Ein Regulierwiderstand dient zur Einstellung auf die gewünschte Temperatur. Das Acetylen wird einem Gasometer entnommen,

43) Houben-Weyl, „Die Methoden der organischen Chemie“ Band 4, 947 (1924).

durch eine der technisch gebräuchlichen Reinigungsmassen [44]) von Beimengungen befreit und schließlich durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Während man das Acetylen in lebhaftem Strom durch den Kolben leitet, läßt man die Temperatur rasch auf 220° steigen, wobei die Apparatur unausgesetzt geschüttelt wird. Auf diese Weise kann man schnell und bequem größere Mengen von Dinatrium-acetylenid darstellen.

Anthranoylchlorid-chlorhydrat und Dinatrium-acetylenid. Zunächst versuchte man, die beiden Reaktionskomponenten in fester Form miteinander umzusetzen. Zu diesem Zweck wurden Anthranoylchlorid-chlorhydrat (2 Mol.) und Dinatrium-acetylenid (1 Mol.) in fein gepulverter Form in einem mit Stickstoff gefüllten Rundkolben miteinander gemischt. Da keine Umsetzung zu bemerken war, erhitzte man den Kolben unter ständigem Durchleiten von Stickstoff im Ölbade. Bei etwa 140° trat eine stürmische Reaktion ein, bei der die Substanz unter Feuererscheinung völlig verkohlte. Da der Versuch auch bei mehrfacher Wiederholung nicht günstiger verlief, versuchte ich, die Reaktion in Benzol oder Xylol auszuführen. In beiden Fällen war auch bei Siedehitze keine Umsetzung zu beobachten.

Nr. 16. Einwirkung von Acetylen-di-magnesiumbromid auf Anthranoylchlorid-chlorhydrat: Dianthranoyl-acetylen, $H_2N(2)C_6H_4(1)CO \cdot C{\equiv}C \cdot CO(1')C_6H_4(2')NH_2$.

Darstellung von Acetylen-di-magnesiumbromid, $BrMg \cdot C{\equiv}C \cdot Mg \cdot Br$. [45]) In die Grignardlösung aus 2,4 g Magnesium und 11 g Äthylbromid in 100 ccm absolutem Äther leitet man bei Zimmertemperatur Acetylen, das durch technische Reinigungsmasse von Beimengungen befreit und durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet ist.

44) Die für meine Versuche nötige Reinigungsmasse hat mir die Firma Hochstetter und Schickardt A. G. in Brünn in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

45) Vergl. H. Wieland und H. Kloss, A. **470**, 211 (1929).

Um das rapide Verdunsten des Äthers zu verhindern, ist es ratsam, unter Rückfluß zu arbeiten. Auch empfiehlt es sich, zwischen das Phosphorpentoxydrohr und das in den Äther tauchende Gaseinleitungsrohr eine Kapillare einzuschalten, da die Ätherdämpfe während des Versuchs leicht zurücksteigen, das Phosphorpentoxyd anfeuchten und unwirksam machen. Man setzt das Einleiten von Acetylen so lange fort, bis sich die Acetylen-magnesium-Verbindung als schweres Öl am Boden des Kolbens abgeschieden hat.

Anthranoylchlorid-chlorhydrat und Acetylen-di-magnesiumbromid. Zu der auf die beschriebene Art dargestellten Acetylen-magnesium-Verbindung gab man unter Wasserkühlung und Feuchtigkeitsausschluß nach und nach unter stetem Schütteln 11,5 g Anthranoylchlorid-chlorhydrat. Zunächst schied sich ein festes farbloses Produkt ab, das sich nach und nach violett färbte; dabei bedeckten sich die ursprünglich amorphen Brocken mit staubfeinen gelblichen Kriställchen. Man ließ über Nacht stehen und zersetzte dann unter Eiskühlung mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung färbte sich dabei klar gelb, der feste Körper wurde harzig und Teile davon stiegen fadenartig durch die Flüssigkeit empor. Man ließ den Ansatz nochmals über Nacht stehen und ätherte dann die Flüssigkeit und die darin vorhandene hart gewordene Masse mehrmals aus. Nach dem Abdampfen des Äthers schied sich ein zitronengelber kristallinischer Körper aus, der sich nach viermaligem Umkristallisieren als reines Dianthranoyl-acetylen erwies. Ausbeute: 1,66 g[46]) (etwa 21 % der Theorie). Die neue Verbindung schmilzt nach vorausgegangenem Sintern bei 160—161° unter Zersetzung. Sie ist an der Luft vollkommen beständig, verbrennt aber sehr stürmisch. Elementaranalysen liefern daher nur dann befriedigende Werte, wenn

46) Höchstausbeute von vielen Versuchen, bei denen die Menge des angewandten Anthranoylchlorid-chlorhydrats variiert wurde und die zum Teil aus nicht angebbaren Gründen völlig negativ verliefen. Auch mag an dieser Stelle erwähnt werden, daß Versuche zur Kondensation von o-Thionylamino-benzoylchlorid mit Acetylen-di-magnesiumbromid nicht zu brauchbaren Ergebnissen führten.

man die Substanz mit viel Kupferoxyd mischt und sehr vorsichtig erhitzt.

I. 6,605 mg Sbst.: 17,575 mg CO_2, 2,695 mg H_2O.[47])
II. 4,643 mg Sbst.: 12,358 mg CO_2, 1,881 mg H_2O.
III. 6,134 mg Sbst.: 16,298 mg CO_2, 2,422 mg H_2O.[47])
IV. 3,400 mg Sbst.: 0,318 ccm N (16°, 737 mm).[47])
V. 8,939 mg Sbst.: 0,867 ccm N (26°, 741 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_2$. Ber.:	C: 72,7,	H: 4,6,	N: 10,6.
Gef.:	I.	72,6,	4,6,	—
	II.	72,6,	4,5,	—
	III.	72,5,	4,4,	—
	IV.	—	—	10,7.
	V.	—	—	10,8.

Nr. 17. „Indoxylschmelze" mit Anthranoylchlorid-chlorhydrat.

Etwa 1 g Anthranoylchlorid-chlorhydrat wurden der „Indoxylschmelze" nach Heumann-Pfleger unterworfen, wobei ich mich genau an die Vorschrift hielt, die in Gattermann-Wieland's „Die Praxis des organischen Chemikers" (19. Auflage, Seite 340) gegeben wird. Bei der Aufarbeitung trat Indigo auch nicht spurenweise in Erscheinung.

Auch eine „Indoxylschmelze" mit o-Thionylaminobenzoyl-chlorid verlief völlig ohne Erfolg.

An dem negativen Ergebnis beider Versuche vermochte auch mehrfache Wiederholung nichts zu ändern.

IV. Anhang.

Nr. 18. Einwirkung von Thionylchlorid auf Anthranilsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

20 g schärfst getrocknete[48]) Anthranilsäure wurden in 100 ccm absolutem Äther gelöst und mit einer Lösung von 0,2 g Aluminiumchlorid in 38 g Thionylchlorid versetzt. Hierauf erwärmte man das Gemisch etwa 4 Stunden lang

47) Ausgeführt von den Herren Ing. Dr. W. Ruziczka (I. Anal.), Ing. H. Peikert (III. Anal.) und Ing. G. Schneider (IV. Anal.), denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

48) Die staubfein gepulverte Substanz wurde etwa 24 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 90°—100° getrocknet.

im Heizbade am Rückflußkühler auf 45°. Dabei nahm der Äther eine gelbe Färbung an, während sich ein festes Produkt am Boden des Kolbens abschied. Hierauf trennte man die ätherische Lösung von dem festen Körper ab, verdampfte den Äther und destillierte den hinterbliebenen Rückstand im Hochvakuum. Hierbei ging das bei der Umsetzung entstandene o-Thionylamino-benzoylchlorid über, das durch erneute Hochvakuumdestillation gereinigt wurde. Ausbeute nach der zweiten Destillation: 1,7 g (6% der Theorie).

Nr. 19. Ein neues Verfahren zur Reinigung von Thionylchlorid.

50 g Thionylanilin[49]), dargestellt aus Anilin und technischem Thionylchlorid, löste ich in 200 ccm trockenem Äther auf und leitete in der unter Nr. 6 beschriebenen Apparatur unter ständigem Rühren Chlorwasserstoff ein. Es dauerte etwa 8 Stunden, bis die ganze Menge Thionylanilin in Anilinchlorhydrat und Thionylchlorid gespalten war. Nach Abnutschen des abgeschiedenen Anilinchlorhydrats (Ausbeute 30,5 g — etwa 92% der Theorie) unterwarf ich die ätherische Thionylchlorid-Lösung der fraktionierten Destillation. Nach dreimaliger Destillation mit Hilfe eines gut wirkenden Fraktionieraufsatzes erhielt ich vollkommen reines wasserklares Thionylchlorid (Siedepunkt 77—78,5°). Ausbeute 19 g, entsprechend etwa 45% der Theorie. Der überdestillierte Äther roch sehr stark nach Thionylchlorid, dürfte dieses mithin in beträchtlicher Menge enthalten haben, wodurch sich die unbefriedigende Ausbeute erklären würde. Da sich das Versuchsergebnis auch bei mehreren Wiederholungen nicht verbesserte, verwendete ich bei späteren Versuchen statt Äther als Lösungsmittel Tetralin und Dekalin in natriumtrockenem Zustande. Die Ausbeuten betrugen aber auch in diesen Fällen nur 55—65% der Theorie.

---

49) A. Michaelis, A. **274**, 201 (1893).

Nr. 20. Phosphosalchlorid[50]) und Chlorwasserstoff.

Durch 20 g Phosphosalchlorid, $ClOC(1)C_6H_4(2)OPOCl_2$, das eine Flüssigkeit von der Viskosität des Glycerins darstellt, leitete ich trockenen Clorwasserstoff. Auch nach einstündiger Versuchsdauer war eine Einwirkung nicht festzustellen. Um mich davon zu überzeugen, daß eine Veränderung des angewandten Phosphosal-chlorides nicht stattgefunden hatte, destillierte ich den Ansatz im Hochvakuum. Dabei ging unter 0,02 mm Druck und bei 113—114° (Badtemperatur 135°) das unveränderte Phosphosalchlorid über[51]).

Weitere Versuche ergaben, daß Chlorwasserstoff auch bei höheren Temperaturen (50°, 70°, 80°, 90°) nicht auf Phosphosalchlorid einwirkt.

---

50) Literatur: A. **454**, 72 (1927).

51) Den gleichen Siedepunkt zeigte das Phosphosalchlorid vor der Behandlung mit Chlorwasserstoff.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg im Juli 1928 begonnen und im Winter-Semester 1930/31 im Institut für Organische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn abgeschlossen.

Herrn Professor Dr. Ludwig Anschütz, unter dessen Leitung diese Untersuchungen ausgeführt wurden, bin ich für immer interessierte Unterstützung und Anteilnahme zu größtem Dank verpflichtet.

Es ist mir fernerhin eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers und Herrn Prof. Dr. H. Meerwein für wertvolle Anregungen ehrerbietig zu danken.

Endlich sei es mir gestattet auch an dieser Stelle Herrn Präsidenten Dr. h. c. Alfred Hochstetter und Herrn Karl Schieferstein für die hochherzige Unterstützung meiner Arbeit meinen ergebenen Dank zu sagen. Ohne die bereitwillige Überlassung großer Mengen von flüssiger Luft seitens der Chemischen Werke Hochstetter und Schickardt A.-G. einerseits und Schieferstein und Dvořáček, Autogenvertrieb, andererseits (beide in Brünn) wäre es mir unmöglich gewesen, zahlreiche Versuche auszuführen, die für die Bearbeitung der mir gestellten Aufgaben unerläßlich waren.

Lebenslauf.

Ich, Zanü Michow Delijski, Sohn des Fabrikbesitzers Micho G. Delijski und seiner Gattin Reina geb. Vasileff, wurde am 25. Juli 1902 zu Trevna (Bulgarien) geboren. Ich bin griechisch-katholischer Konfession und besitze die bulgarische Staatsangehörigkeit.

Vom Sommer 1909 bis zum Sommer 1914 besuchte ich die Volksschule in Trevna (Bulgarien), sodann das Christo-Botew-Gymnasium, das ich im Sommer 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Hierauf unternahm ich eine informatorische Reise nach Wien, Graz und Berlin, wo ich mich mit den Österreichischen und Deutschen Kultur- und Hochschulverhältnissen vertraut machte. Vom Sommer-Semester 1923 ab studierte ich an der Universität Marburg Chemie. Mein erstes Verbandsexamen bestand ich am 21. Januar 1926, das zweite am 28. Juni 1928 (Nr. des Verbandszeugnisses: 18447). Vom Januar 1930 ab war ich an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn (Tschechoslowakei), wo ich die in Marburg begonnene Experimentaluntersuchung beendete, die meiner Inaugural-Dissertation zugrunde liegt.

Meine akademischen Lehrer waren: Anschütz, v. Auwers, Baars, Krollpfeiffer, Meerwein, Reißert, Strecker, Thiel, Weigel, Wittig, Ziegler.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.